

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



551 367

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

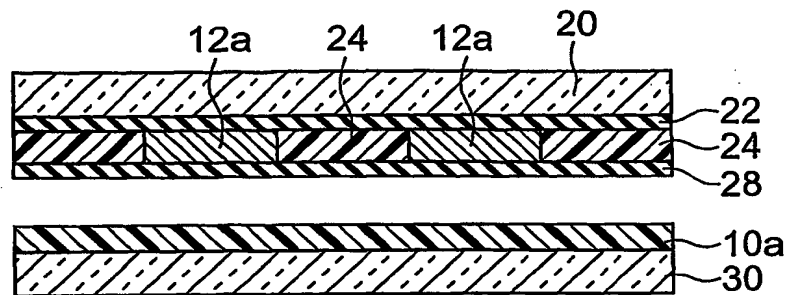
(10) 国際公開番号
WO 2004/087608 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/00, H01G 4/12 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004144 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 晃 (YAM-
(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) AGUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日
(25) 国際出願の言語: 日本語 本橋一丁目 13 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 佐藤 茂樹 (SATOU, Shigeki) [JP/JP]; 〒1038272 東京都
中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK株式会社内
Tokyo (JP). 徳岡 保導 (TOKUOKA, Yasumichi) [JP/JP];
〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号
TDK株式会社内 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: 特願2003-095668 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒
1010064 東京都千代田区猿樂町 2 丁目 1 番 1 号 桐
山ビル 2 階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE STEP DIFFERENCE OFFSETTING PRINT PASTE AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTRONIC COMPONENTS

(54) 発明の名称: 電極段差吸収用印刷ペーストおよび電子部品の製造方法



(57) Abstract: A production method for electronic components comprising the step of laminating a green sheet (10a) and a specified-pattern electrode layers (12a) to form a laminate, and the step of firing the laminate. Prior to forming the laminate, blank pattern layers (24) practically the same in thickness as the electrode layers are formed in gaps between the specified-pattern electrode layers. Electrode step difference offsetting print paste for forming blank pattern layers (24) contains at least ceramic powder and binder resin, and the polymerization degree of binder resin contained in the electrode step difference offsetting print paste is set to be at least identical to or preferably higher than that of binder resin contained in slurry for forming a green sheet. Binder resin in the electrode step difference offsetting print paste contains polyvinyl butyral resin, with the polymerization degree of the polyvinyl butyral resin being at least 1400, the butyralization degree thereof 64-74 mol% and the acetalization degree thereof 66-74 mol%.

(57) 要約: グリーンシート 10a と所定パターンの電極層 12a とを積層させて積層体を形成する工程と、積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法である。積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層 24 を形成する。余白パターン層 24 を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等以上、好ましくは高く設定してある。電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂が、

[続葉有]

WO 2004/087608 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電極段差吸収用印刷ペーストおよび電子部品の製造方法

技術分野

【0001】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサなどの電子部品の製造方法に関する。

背景技術

【0002】

近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される電子部品の小型化および高性能化が進んでいる。電子部品の一つとして、CR内蔵型基板、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品があり、このセラミック電子部品も小型化および高性能化が求められている。

【0003】

このセラミック電子部品の小型化および高容量化を進めるために、誘電体層の薄層化が強く求められている。最近では、誘電体層を構成する誘電体グリーンシートの厚みが数 μm 以下になってきた。

【0004】

積層セラミックコンデンサを製造する場合には、コンデンサとして必要とされる所望の静電容量に基づき、内部電極が形成されるシートの層間厚みは、約 $3\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度の範囲にある。また、積層セラミックコンデンサでは、コンデンサチップの積層方向における外側部分には内部電極が形成されていない部分が形成されている。

【0005】

近年、電子機器の小型化に伴い、その中に使用される電子部品の小型化が急激に進行している。積層セラミックコンデンサに代表されるような積層電子部品においては、積層数の増加、層間厚みの薄層化が急激に進んでいる。このような技術動向に対応するために、層間厚みを決定するグリーンシート厚みは、 $3\mu\text{m}$ 以

下から $2\ \mu\text{m}$ 以下になりつつある。このため、積層セラミックコンデンサの製造工程では、極めて薄いグリーンシート取り扱う必要があり、非常に高度なグリーンシート物性の設計が必要となる。

【0006】

このような極めて薄いグリーンシートの物性として求められる特性として、シート強度、可撓性、平滑性、積層時の接着性、ハンドリング性（帯電性）等が挙げられ、また、高次元でのバランスが要求される。

【0007】

また、積層セラミックコンデンサのように、グリーンシートと内部電極層とを交互に積層する場合には、グリーンシートの間に挟まれる所定パターンの内部電極層には、電極が形成されない隙間（余白パターン）が形成される。この余白パターンのために、内部電極層が存在する部分との間に段差が生じ、それが原因で、シート間のデラミネーションや積層体の変形などが問題になる。このような問題を解決するために、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報および特開2001-237140号公報に示すように、内部電極が形成されていない余白パターン部分に、グリーンシートと同様な誘電体ペーストから成るパターン層を形成する方法が提案されている。

【0008】

しかしながら、近年では、電子部品の小型化および大容量化から内部電極の厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以下が要求されるため、余白パターンの厚みも $1\ \mu\text{m}$ 以下が要求されるようになってきている。

【0009】

内部電極が形成されていない余白パターン部分に、誘電体ペーストから成る極めて薄いパターン層を印刷により形成する場合には、その誘電体ペースト中のセラミック粉体の含有量を少なくすればよい。しかしながら、この場合には、誘電体ペーストの粘度が極端に低下するために、そのペーストが印刷製版のメッシュから流れ出し、所定パターンに印刷ができないなどの課題がある。また、この粘度の低下を補うために、ペースト中に含まれる有機バインダの量を増大させることが考えられる。しかしながら、この場合には、積層体の脱バインダ時に、シー

ト間のデラミネーションなどが発生するという課題がある。

【0010】

また、きわめて薄い余白パターンを形成する場合において、ペーストのバインダ樹脂として、従来一般的なエチルセルローズ系樹脂を用いる場合には、薄層化につれて、強度が低くなり、接着力も低下するなどの課題もある。

発明の開示

【0011】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、機械的強度と接着性との優れた印刷体を形成することが可能となる薄膜印刷用の電極段差吸収用印刷ペースト（余白パターンを形成するためのペースト）を提供することである。具体的には、本発明の目的は、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができる電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することである。さらに、本発明の目的は、特に、グリーンシートおよび電極層の積層体を転写法により形成する場合に、接着性に優れた余白パターンを形成するための電極段差吸収用印刷ペーストを提供することである。

【0012】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、バインダ樹脂として、特定重合度のポリビニルブチラール樹脂を、内部電極層の余白パターン層の形成に用いるペーストに含ませることで、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

すなわち、本発明に係る電極段差吸収用印刷ペーストは、セラミック粉体と、バインダ樹脂と、可塑剤と、溶剤とを有する電極段差吸収用印刷ペーストであって、前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂またはポリアセタール樹脂を含

み、その樹脂の重合度が1400以上であり、ブチラール化度が64～74モル%で、アセタール化度が66～74モル%であることを特徴とする。

【0014】

本発明に係る電極段差吸収用印刷ペーストによれば、電極段差吸収用印刷ペーストの粘度が極端に低下せず、極めて薄い余白パターン層であっても、良好に印刷が可能になる。また、電極段差吸収用印刷ペースト中に含まれるバインダ樹脂の量を増大させる必要がないので、積層体の脱バインダ時に、シート間のデラミネーションなどが発生するおそれも少ない。

【0015】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、1400以上、さらに好ましくは1700以上、特に好ましくは2000以上である。このような重合度のバインダ樹脂を用いることで、余白パターン層の強度が向上することになり、電極付きシート全体の強度が向上し、ハンドリング性を大幅に改善することができる。なお、このバインダ樹脂の重合度の上限は、特に限定されないが、たとえば3300程度である。

【0016】

本発明のペーストにおいて、バインダ樹脂の重合度が低すぎると、電極段差吸収用印刷ペーストの粘度が極端に低下し、極めて薄い余白パターン層の印刷が困難になる傾向にある。

【0017】

本発明のペーストにおいて、バインダ樹脂のブチラール化度が低すぎると、樹脂の溶解が困難になり、印刷後の表面の面粗さが劣化する傾向にあり、ブチラール化度が高すぎると、ペーストの粘度が低下し、印刷が困難になる傾向にある。

【0018】

本発明のペーストにおいて、バインダ樹脂のアセタール化度が高すぎると、樹脂の溶解が困難になり、印刷後の表面の面粗さが劣化する傾向にあり、アセタール化度が低すぎると、ペーストの粘度が低下し、印刷が困難になる傾向にある。

【0019】

好ましくは、前記バインダ樹脂が前記セラミックス粉体100質量部に対して

3質量部以上9質量部以下、さらに好ましくは4～8質量部で含まれる。

【0020】

バインダ樹脂の含有量が多すぎると、印刷後の塗膜密度が低くなり、薄層化印刷が困難になる傾向にあり、含有量が少なすぎると、印刷後の塗膜の強度が低下してハンドリング性が悪くなる傾向にある。

【0021】

好ましくは、前記溶剤が、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ターピニルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、4-(1'-アセトキシ-1'-シクロヘキサノールアセテートの内の少なくとも1つを含む。

【0022】

好ましくは、前記溶剤が、ペーストの総量100質量部に対して、20～80質量部、さらに好ましくは50～70質量部程度含まれる。

【0023】

溶剤量が少なすぎると、バインダ樹脂の溶解が困難になる傾向にあり、溶剤量が多すぎると、粘性が低くなり、印刷が困難になる傾向にある。

【0024】

好ましくは、剪断速度が8 [1/s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、25°Cにおいて、4～30 Pa・s、さらに好ましくは4～20である。このペーストの粘度が低すぎると、印刷が困難になる傾向にある。

【0025】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、30～55質量%、さらに好ましくは35～50質量%の割合で含まれる。セラミック粉体の含有割合が少なすぎると、ペーストの粘度が低くなり、印刷の滲みなどが発生して印刷が困難になる傾向にある。また、セラミック粉末の含有割合が多すぎると、印刷厚みを薄くすることが困難になる傾向にある。

【0026】

なお、セラミック粉体の含有割合は、バインダ樹脂の重合度に応じて変化させ

ることが好ましく、たとえば、重合度が1400～1500の場合には、36～55質量%が好ましく、重合度が1500～1600の場合には、36～55質量%が好ましく、重合度が1600～1800の場合には、36～52質量%が好ましく、重合度が1800～2200の場合には、32～48質量%が好ましく、重合度が2200～2600の場合には、32～45質量%が好ましく、重合度が2600以上の場合には、30～40質量%が好ましい。このように、バインダ樹脂の重合度が高くなるにつれて、セラミック粉体の含有割合の好ましい範囲は、低い側にずれる傾向にある。

【0027】

好ましくは、前記可塑剤として、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ブチルブチレングリコール（BPBG）〕、アジピン酸エステル〔アジピン酸ジオクチル（DOA）〕、セバシン酸エステル、セバシン酸ジブチルの内の少なくとも1つを含む。これらの中でも、DBP、DOP、BBPが特に好ましい。

【0028】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、バインダ樹脂100質量部に対して、可塑剤が、好ましくは、10～200質量部、さらに好ましくは20～150質量部、さらに好ましくは30～100質量部、特に好ましくは50～100質量部含まれる。

【0029】

可塑剤の含有量が少なすぎると、剥離不具合（破壊）が生じる傾向にあり、多すぎると、塗膜に不揮発成分として残存してしまい、印刷物を巻き取ることが困難になる傾向にある。

【0030】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、帯電除剤として、吸湿性高分子、カチオン系界面活性剤（アミン系界面活性剤）、両性界面活性剤の少なくとも1つを含む。吸湿性高分子としては、エチレングリコール（EG）、ポリエチレングリコール（PEG）、グリセリンなどが例示される。

【0031】

本発明のペースト中に帯電除剤を含ませることで、成形されたシートを支持シートから剥離する際に、静電気が発生しにくく、剥離不具合（破壊、折れなど）が生じにくい。

【0032】

本発明の第1の観点に係る電子部品の製造方法は、グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストとして、上記のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペーストを用いることを特徴とする。

【0033】

本発明の第2の観点に係る電子部品の製造方法は、グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等以上、好ましくは高く設定してあることを特徴とする。

【0034】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるセラミック粉体が、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるセラミック粉体と同じである。余白パターン層は、グリーンシートと共に、焼成後に一体化される部分だからである。

【0035】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂と、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるバインダ樹脂とが、同じ種類である。そうすることにより、グリーンシート間の接着性の改善や積層体の脱バインダ工程の条件設定が容易になる。

【0036】

好ましくは、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれる前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂を含み、そのポリビニルブチラール樹脂の重合度が1000以上3300以下であり、樹脂のブチラール化度が64%より大きく78%より小さく、残留アセチル基量が6%未満である。

【0037】

ポリビニルブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、薄層化した場合に、グリーンシートとしての十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、ペーストへの溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

図面の簡単な説明

【0038】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2A～図2Cおよび図3A～図3Cは電極層の転写方法を示す要部断面図、図4A～図4C、図5A～図5C、図6A～図6C、図7および図8は電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

発明を実施するための最良の態様

【0039】

まず、本発明に係る電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

【0040】

図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデ

ンサ素体 4 と、第 1 端子電極 6 と第 2 端子電極 8 とを有する。コンデンサ素体 4 は、誘電体層 10 と、内部電極層 12 とを有し、誘電体層 10 の間に、これらの内部電極層 12 が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層 12 は、コンデンサ素体 4 の第 1 端部の外側に形成してある第 1 端子電極 6 の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層 12 は、コンデンサ素体 4 の第 2 端部の外側に形成してある第 2 端子電極 8 の内側に対して電氣的に接続してある。

【0041】

本実施形態では、内部電極層 12 は、後で詳細に説明するように、図 2～図 6 に示すように、電極層 12 a をセラミックグリーンシート 10 a に転写して形成される。

【0042】

誘電体層 10 の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層 10 の厚みは、特に限定されないが、数 μm ～数百 μm のものが一般的である。特に本実施形態では、好ましくは 5 μm 以下、より好ましくは 3 μm 以下、特に好ましくは 1.5 μm 以下に薄層化されている。

【0043】

端子電極 6 および 8 の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極 6 および 8 の厚みも特に限定されないが、通常 10～50 μm 程度である。

【0044】

積層セラミックコンデンサ 2 の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ 2 が直方体形状の場合は、通常、縦 (0.6～5.6 mm、好ましくは 0.6～3.2 mm) × 横 (0.3～5.0 mm、好ましくは 0.3～1.6 mm) × 厚み (0.1～1.9 mm、好ましくは 0.3～1.6 mm) 程度である。

【0045】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 2 の製造方法の一例を説明する。

【0046】

(1) まず、焼成後に図 1 に示す誘電体層 10 を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、グリーンシート用スラリーを準備する。

グリーンシート用スラリー

【0047】

グリーンシート用スラリーは、誘電体原料（セラミック粉体）と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系ペーストで構成される。

【0048】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度の粉体として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉体を使用することが望ましい。

【0049】

有機ビヒクルとは、バインダ樹脂を有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダ樹脂としては、本実施形態では、ポリビニルブチラル樹脂が用いられる。そのポリビニルブチラル樹脂の重合度は、 1000 以上 3000 以下であり、好ましくは $1400 \sim 1700$ である。また、樹脂のブチラル化度が 64% より大きく 78% より小さく、好ましくは 64% より大きく 70% 以下であり、その残留アセチル基量が 6% 未満、好ましくは 3% 以下である。

【0050】

ポリビニルブチラル樹脂の重合度は、たとえば原料であるポリビニルアセタール樹脂の重合度で測定されることができる。また、ブチラル化度は、たとえば J I S K 6 7 2 8 に準拠して測定されることができる。さらに、残留アセチル基量は、J I S K 6 7 2 8 に準拠して測定されることができる。

【0051】

ポリビニルブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、たとえば5 μ m以下、好ましくは3 μ m以下程度に薄層化した場合に、十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、スラリーへの溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。なお、グリーンシート用スラリーにおいて、ポリビニルブチラール樹脂の重合度、ブチラール化度および残留アセチル基量が、上記の範囲内が好ましいことを示す実施例は、本願の先に出願した特願2003-20167号に開示してある。

【0052】

有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、特に限定されず、たとえばテルピネオール、アルコール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。本実施形態では、有機溶剤としては、好ましくは、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を100質量部として、芳香族系溶剤が、10質量部以上20質量部以下含まれる。芳香族系溶剤の含有量が少なすぎると、シート表面粗さが増大する傾向にあり、多すぎると、スラリー濾過特性が悪化し、シート表面粗さも増大して悪化する。

【0053】

アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが例示される。芳香族系溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸ベンジルなどが例示される。

【0054】

バインダ樹脂は、予め、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの内の少なくとも一種類以上のアルコール系溶剤に溶解濾過させて溶液にしておき、その溶液に、誘電体粉体およびその他の成分を添加することが好ましい。高重合度のバインダ樹脂は溶剤に溶け難く、通常の方法では、スラリーの分散性が悪化する傾向にある。本実施形態の方法では、高重合度のバインダ樹脂を上述の

良溶媒に溶解してから、その溶液にセラミック粉体およびその他の成分を添加するために、スラリー分散性を改善することができ、未溶解樹脂の発生を抑制することができる。なお、上述の溶剤以外の溶剤では、固形分濃度を上げられないと共に、ラッカー粘度の経時変化が増大する傾向にある。

【0055】

グリーンシート用スラリー中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、帯電除剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【0056】

このグリーンシート用スラリーを用いて、ドクターブレード法などにより、たとえば図3Aに示すように、第2支持シートとしてのキャリアシート30上に、好ましくは0.5～30 μ m、より好ましくは0.5～10 μ m程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30に形成された後に乾燥される。グリーンシート10aの乾燥温度は、好ましくは50～100 $^{\circ}$ Cであり、乾燥時間は、好ましくは1～20分である。乾燥後のグリーンシート10aの厚みは、乾燥前に比較して、5～25%の厚みに収縮する。乾燥後のグリーンシートの厚みは、3 μ m以下が好ましい。

【0057】

(2) 上記のキャリアシート30とは別に、図2Aに示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0058】

キャリアシート20および30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。これらのキャリアシート20および30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、5～100 μ mである。これらのキャリアシート20および30の厚みは、同じでも異なっても良い。

剥離層

【0059】

剥離層 22 は、好ましくは図 3 A に示すグリーンシート 10 a を構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、この剥離層 22 は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いが、より小さいことが好ましい。

【0060】

本実施形態では、剥離層 22 の厚み t_2 は、電極層 12 a の厚み以下の厚みであることが好ましく、好ましくは 60 % 以下の厚み、さらに好ましくは 30 % 以下に設定する。

【0061】

剥離層 22 の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターまたはダイコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層 22 は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、50～100℃であり、乾燥時間は、好ましくは 1～10 分である。

【0062】

剥離層 22 のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層 22 に含まれるバインダは、グリーンシート 10 a に含まれるバインダと同じでも異なっても良いが同じであることが好ましい。

【0063】

剥離層 22 のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類など

が例示される。剥離層 2 2 に含まれる可塑剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる可塑剤と同じでも異なっても良い。

【0064】

剥離層 2 2 のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコーン油などが例示される。剥離層 2 2 に含まれる剥離剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる剥離剤と同じでも異なっても良い。

【0065】

バインダは、剥離層 2 2 中に、誘電体粒子 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 2.5 ~ 2.0 0 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 3 0 質量部、特に好ましくは 8 ~ 3 0 質量部程度で含まれる。

【0066】

可塑剤は、剥離層 2 2 中に、バインダ 1 0 0 質量部に対して、0 ~ 2 0 0 質量部、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 質量部、さらに好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 質量部で含まれることが好ましい。

【0067】

剥離剤は、剥離層 2 2 中に、バインダ 1 0 0 質量部に対して、0 ~ 1 0 0 質量部、好ましくは 2 ~ 5 0 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 2 0 質量部で含まれることが好ましい。

電極層

【0068】

剥離層 2 2 をキャリアシート 3 0 の表面に形成した後、図 2 A に示すように、剥離層 2 2 の表面に、焼成後に内部電極層 1 2 を構成することになる電極層 1 2 a を所定パターンで形成する。電極層 1 2 a の厚さは、好ましくは 0.1 ~ 2 μ m、より好ましくは 0.1 ~ 1.0 μ m 程度である。電極層 1 2 a は、単一の層で構成してあってもよく、あるいは 2 以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

【0069】

電極層 1 2 a は、たとえば電極ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層 2 2 の表面に形成す

ることができる。厚膜法の1種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層22の表面に電極層12aを形成する場合には、以下のようにして行う。

【0070】

まず、電極ペーストを準備する。電極ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0071】

電極ペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1~2 μ m、好ましくは0.2~1 μ m程度のものを用いればよい。

【0072】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0073】

バインダは、電極ペースト中に、導体材料（金属粉体）100質量部に対して、好ましくは2~10質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、好ましくは20~55質量%程度とする。

【0074】

接着性の改善のために、電極ペーストには、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル（BBP）などのフタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極ペースト中に、バインダ100質量部に対して、好ましくは10~300質量部、

さらに好ましくは10～200質量部である。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層12aの強度が著しく低下する傾向にある。また、電極層12aの転写性を向上させるために、電極ペースト中に、可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極ペーストの接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。

余白パターン層

【0075】

剥離層22の表面に、所定パターンの電極ペースト層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0076】

図2Aに示す余白パターン層24は、電極段差吸収用印刷ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法により、剥離層22の表面に形成する事ができる。厚膜法の1種であるスクリーン印刷法により、剥離層22の表面に余白パターン層(図2A)を形成する場合には、以下のようにして行う。

【0077】

まず、電極段差吸収用印刷ペーストを準備する。電極段差吸収用印刷ペーストは、誘電体原料(セラミック粉末)と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系ペーストで構成される。

【0078】

電極段差吸収用印刷ペーストを製造する際に用いる誘電体材料としては、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子、かつ同じ平均粒径を有す誘電体を用いて作製される。電極段差吸収用印刷ペーストには、誘電体粒子(セラミック粉末)が、ペースト全体に対して30～55質量部、さらに好ましくは、40～50質量部の割合で含まれる。セラミック粉末の含有割合が少なすぎるとペースト粘度が小さくなり印刷が困難にある。また、セラミック粉末の含有割合が多すぎると、印刷厚みを薄くすることが困難になる傾向にある。

【0079】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとして

は、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、またはこれらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0080】

この電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるブチラール系バインダの重合度は、グリーンシート10aを形成するためのスラリーに含まれるバインダの重合度と同等以上、好ましくは高く設定してある。例えば、グリーンシート用スラリーに含まれるバインダとしてのポリビニルブチラールの重合度が1000～1700である場合に、電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダは、1400以上、さらに好ましくは1700以上、特に好ましくは2400以上の重合度を持つポリビニルブチラールまたはポリビニルアセタールである。なかでも、重合度2000以上の重合度をもつポリビニルアセタールが好ましい。

【0081】

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダが、ポリビニルブチラールである場合、そのブチラール化度が64～74モル%の範囲にあるものが好ましい。また、ポリビニルアセタールである場合には、そのアセタール化度が66～74モル%であることが好ましい。

【0082】

バインダは、電極段差吸収用印刷ペースト中に、誘電体材料100質量部に対して、好ましくは3～9質量部含まれる。さらに好ましくは、4～8質量部含まれる事が好ましい。

【0083】

溶剤には、例えばテルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ターピニルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、4-(1'-アセトキシ-1'-)シクロヘキサノールアセテートが好ましく用いられる。その溶剤含有量は、ペースト全体に対して、好ましくは20～80質量部、さらに好ましくは50～70質量部程度が好ましい。

【0084】

また、電極段差吸収用印刷ペーストには、分散剤、可塑剤および、または粘着剤、帯電除剤、といった各種添加剤が含有されても良い。

【0085】

分散剤としては、特に限定はないが、たとえば、エステル系重合体、カルボン酸といった高分子材料が用いられ、その含有量は、セラミック粉末100質量部に対して、好ましくは0.25～1.5質量部、さらに好ましくは0.5～1.0質量部含有される事が好ましい。

【0086】

可塑剤としては、特に限定はないが、例えば、フタル酸ベンジルブチル（BBP）などのフタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などが用いられる。その含有量は、バインダ100質量部に対して、好ましくは、10～200質量部、さらに好ましくは20～150質量部、さらに好ましくは30～100質量部、特に好ましくは50～100質量部で含有される事が好ましい。

【0087】

帯電除剤としては、特に限定はないが、例えば、イミダゾリン系帯電除剤などが用いられ、その含有量は、セラミック粉末100質量部に対して0.1～0.75質量部、さらに好ましくは0.25～0.5質量部で含有されることが好ましい。

【0088】

電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、剪断速度が8[1/s]となる回転を付与したときの粘度が4～30Pa・s、さらに好ましくは7～15Pa・sである事が望ましい。ペースト粘度が、4Pa・s以下となると印刷製版のメッシュからペーストが流れ出す等の不具合がでる傾向があり、30Pa・s以上となるとレベリングが悪くなり塗膜の表面形状の悪化が著しくなる傾向がある。

【0089】

この電極段差吸収用印刷ペーストは、図2Aに示すように、電極層12a間の余白パターン部に印刷される。その後、電極層12aおよび余白パターン層12aは、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70～120℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～10分である。

【0090】

(3) 上記のキャリアシート20および30とは別に、図2Aに示すように、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に接着層28が形成してある接着層転写用シートを準備する。キャリアシート26は、キャリアシート20および30と同様なシートで構成される。

接着層**【0091】**

接着層28の組成は、離型剤を含まない以外は、剥離層22と同様である。すなわち、接着層28は、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。接着層28には、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含ませても良いが、誘電体粒子の粒径よりも厚みが薄い接着層を形成する場合には、誘電体粒子を含ませない方がよい。また、接着層28に誘電体粒子を含ませる場合には、その誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0092】

可塑剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0～200質量部、好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは50～100質量部で含まれることが好ましい。

【0093】

接着層28は、さらに帯電除剤を含み、当該帯電除剤は、イミダゾリン系界面活性剤の中の1つを含み、帯電除剤の重量基準添加量は、バインダ（有機高分子材料）の重量基準添加量以下であることが好ましい。すなわち、帯電除剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0～200質量部、好ましくは20～200質量部、さらに好ましくは50～100質量部で含まれることが好ましい。

【0094】

接着層28の厚みは、0.02～0.3 μ m程度が好ましく、しかもグリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄いことが好ましい。また、接着層28の厚みが、グリーンシート10aの厚みの1/10以下であることが好ま

しい。

【0095】

接着層28の厚みが薄すぎると、接着力が低下し、厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。

【0096】

接着層28は、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に、たとえばバーコーター法、ダイコート法、リバースコーター法、ディップコーター法、キスコーター法などの方法により形成され、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは室温～80℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～5分である。

【0097】

(4) 図2Aに示す電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、接着層を形成するために、本実施形態では、転写法を採用している。すなわち、図2Bに示すように、キャリアシート26の接着層28を、図2Bに示すように、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に押し付け、加熱加圧して、その後キャリアシート26を剥がすことにより、図2Cに示すように、接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に転写する。なお、接着層28の転写は、図3Aに示すグリーンシート10aの表面に対して行っても良い。

【0098】

転写時の加熱温度は、40～100℃が好ましく、また、加圧力は、0.2～1.5MPaが好ましい。加圧は、プレスによる加圧でも、カレンダーロールによる加圧でも良いが、一對のロールにより行うことが好ましい。

【0099】

その後に、電極層12aを、図3Aに示すキャリアシート30の表面に形成してあるグリーンシート10aの表面に接着する。そのために、図3Bに示すように、キャリアシート20の電極層12aおよび余白パターン層24を、接着層28を介して、グリーンシート10aの表面にキャリアシート20と共に押し付け、加熱加圧して、図3Cに示すように、電極層12aおよび余白パターン層24を、

グリーンシート 10 a の表面に転写する。ただし、グリーンシート側のキャリアシート 30 が引き剥がされることから、グリーンシート 10 a 側から見れば、グリーンシート 10 a が電極層 12 a および余白パターン層 24 に接着層 28 を介して転写される。

【0100】

この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダーロールによる加圧・加熱でも良いが、一対のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、接着層 28 を転写するときと同様である。

【0101】

図 2 A～図 3 C に示す工程により、単一のグリーンシート 10 a 上に、単一の所定パターンの電極層 12 a が形成される。電極層 12 a が形成されたグリーンシート 10 a を積層させるには、たとえば図 4 A～図 6 C に示す工程を繰り返せばよい。なお、図 4 A～図 6 C において、図 3 A～図 4 C に示す部材と共通する部材には、同一の符号を付し、その説明を一部省略する。

【0102】

まず、図 4 A～図 4 C に示すように、グリーンシート 10 a における反電極層側表面（裏面）に、接着層 28 を転写する。その後に、図 5 A～図 5 C に示すように、接着層 28 を介して、グリーンシート 10 a の裏面に電極層 12 a および余白パターン層 24 を転写する。

積層体の形成

【0103】

次に、図 6 A～図 6 C に示すように、接着層 28 を介して、電極層 12 a および余白パターン層 24 の表面に、グリーンシート 10 a を転写する。その後は、これらの転写を繰り返せば、図 7 に示すように、電極層 12 a およびグリーンシート 10 a が交互に多数積層された積層ブロックが得られる。

【0104】

なお、図 5 C～図 6 C に示す工程を採用することなく、図 5 B に示す工程から、下側のキャリアシート 20 を剥がすのではなく、上側のキャリアシートを剥がし、その上に、図 4 C に示す積層体ユニット U1 を積層しても良い。その後に、再度、

上側のキャリアシート20を剥がし、その上に、図4Cに示す積層体ユニットU1を積層して、再度、上側のキャリアシート20を剥がす動作を繰り返しても、図7に示すように、電極層12aおよびグリーンシート10aが交互に多数積層された積層ブロックが得られる。図4Cに示す積層体ユニットU1を積層する方法の方が、積層作業効率に優れている。

【0105】

グリーンシートの積層数が少ない場合には、この積層ブロック単独で、次工程における焼成工程を行う。また、必要に応じて、このような複数の積層ブロックを、前記と同様にして転写法により形成する接着層28を介して、積層して、より多層の積層体としても良い。

【0106】

(5) その後、図8に示すように、この積層体の下面に、外層用のグリーンシート40（電極層が形成されていないグリーンシートを複層積層した厚めの積層体）を積層し、積層体の全体を吸引保持台50で支持する。その後に、上側のキャリアシート20を引き剥がし、同様にして外層用のグリーンシート40を積層体の上部に形成した後、最終加圧を行う。

【0107】

最終加圧時の圧力は、好ましくは10～200MPaである。また、加熱温度は、40～100℃が好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

脱バインダおよび焼成

【0108】

脱バインダ処理は、通常の場合で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。
昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、
保持温度：200～400℃、特に250～350℃、
保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、
雰囲気：加湿したN₂とH₂との混合ガス。

【0109】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス等。

【0110】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-2} Pa 以下、特に 10^{-2} ～ 10^{-8} Pa にて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0111】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは 10^{-3} Pa～1 Pa、より好ましくは 10^{-2} Pa～1 Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。

【0112】

そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

保持時間：0～6時間、特に2～5時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN₂ガス等。

【0113】

なお、N₂ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すれ

ばよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ガスあるいは加湿したN₂ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ガスあるいは加湿したN₂ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N₂ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN₂ガス雰囲気としてもよい。

【0114】

このようにして得られた焼結体（素子本体4）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用ペーストを焼きつけて端子電極6, 8が形成される。端子電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極6, 8上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、端子電極用ペーストは、上記した電極ペーストと同様にして調製すればよい。

【0115】

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0116】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシートとして、特定範囲の重合度、特定範囲のブチラール化度、しかも残留アセチル基量が所定値以下のポリビニルアセタール樹脂をバインダとして用いる。そのため、たとえば5μm以下程度に極めて薄いグリーンシート10aであっても、キャリアシート30からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有する。また、シート10aの表面粗さも小さく、且つスタック性に

優れている。そのため、グリーンシート10aを、電極層12aを介して多数積層することが容易になり、必要に応じて、接着層28を省略して積層することも可能である。

【0117】

本実施形態では、図2Aに示す電極層12aの余白パターン部に、余白パターン層24を形成する際に、電極段差吸収用印刷ペーストの粘度が極端に低下せず、極めて薄い余白パターン層であっても、良好に印刷が可能になる。また、電極段差吸収用印刷ペースト中に含まれるバインダ樹脂の量を増大させる必要がないので、積層体の脱バインダ時に、シート間のデラミネーションなどが発生するおそれも少ない。

【0118】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0119】

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、その他の積層型電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

(実施例)

【0120】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1

グリーンシート用スラリーの作製

【0121】

セラミック粉体の出発原料としてBaTiO₃粉体(BT-02/堺化学工業(株))を用いた。このBaTiO₃粉体100質量部に対して、(Ba_{0.8}Ca_{0.4})SiO₃:1.48質量部、Y₂O₃:1.01質量部、MgCO₃:0.72質量%、Cr₂O₃:0.13質量%、およびV₂O₅:0.045質量%になるようにセラミック粉体副成分添加物を用意した。

【0122】

初めに、副成分添加物のみをボールミルで混合し、スラリー化した。すなわち、副成分添加物（合計量 8.8 g）と、エタノール／*n*-プロパノールが 1 : 1 の溶剤（16 g）とを、ボールミルにより、20 時間予備粉碎を行った。次に、BaTiO₃ : 191.2 g に対して、副成分添加物の予備粉碎スラリーと、エタノール : 38 g と、*n*-プロパノール : 38 g と、キシレン : 28 g と、ミネラルスピリット : 14 g と、可塑剤成分としての DOP（フタル酸ジオクチル） : 6 g と、分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤（HLB = 5 ~ 6） : 1.4 g とを添加し、ボールミルによって、4 時間混合した。なお、分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤（HLB = 5 ~ 6）としては、ポリエチレングリコールと脂肪酸エステルブロックポリマーを用いた。

【0123】

次に、この分散スラリーに、バインダ樹脂として、積水化学社製 BH6（ポリビニルブチラール樹脂／PVB）の 15 % ラッカー（積水化学社製 BH6 を、エタノール／*n*-プロパノール = 1 : 1 で溶解）を固形分として 6 質量 % 添加した（ラッカー添加量として、80 g）。その後 16 時間、ボールミルすることによって、セラミックスラリー（グリーンシート用スラリー）とした。

【0124】

バインダ樹脂としてのポリビニルブチラール樹脂の重合度は、1400 であり、そのブチラール化度は、69 % ± 3 % であり、残留アセチル基量は、3 ± 2 % であった。このバインダ樹脂は、セラミックス粉体（セラミック粉体副成分添加物を含む）100 質量部に対して 6 質量部でセラミックスラリー中に含まれていた。また、セラミックスラリーにおけるセラミックス粉体とバインダ樹脂と可塑剤との合計の体積を 100 体積 % とした場合に、セラミックス粉体が占める体積割合は、67.31 体積 % であった。また、そのスラリー全体におけるセラミック粉体の質量割合は、49 質量 % であった。

【0125】

また、可塑剤としての DOP は、バインダ樹脂 100 質量部に対して、50 質量部でセラミックスラリー中に含まれていた。水は、セラミック粉体 100 質量

部に対して、2質量部含まれていた。分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤は、セラミック粉体100質量部に対して、0.7質量部含まれていた。

【0126】

また、スラリー中には、セラミックス粉体100質量部に対して、炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサの内の少なくとも何れか1つであるミネラルスピリットが、5質量部添加されていた。さらに、スラリー中には、溶剤として、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を100質量部として、芳香族系溶剤としてのトルエンが15質量部含まれていた。

グリーンシートの作製

【0127】

上記のようにして得られたスラリーをワイヤーバーコーターによって、図3Aに示す支持フィルムとしてのPETフィルム上に1.2 μ mの厚みで塗布し、乾燥することでグリーンシート10aを作製した。塗布速度は50m/min、乾燥条件は、乾燥炉内の温度が60℃～70℃、乾燥時間が2分であった。

剥離層用スラリー

【0128】

前記のグリーンシート用スラリーにおけるBaTiO₃をBT-01にした以外は、グリーンシート用スラリーと同様にしてスラリーを作製し、そのスラリーを、エタノール：プロパノール：キシレン（42.5：42.5：15）の混合溶剤によって5倍に希釈したものを、剥離層用スラリーとした。

接着層用スラリー

【0129】

接着層用スラリーとしては、有機ビヒクルを用いた。具体的には、ポリビニルブチラール樹脂を100質量部に対して、可塑剤としてフタル酸ビス（2ヘチルヘキシル）DOP：50質量部、MEK：900重量部の混合溶液を、MEKで更に10倍に希釈し、接着層用スラリーとした。

内部電極用ペースト（転写される電極層用ペースト）

【0130】

平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のNi粒子100質量部に対して、
BaTiO₃粉末（BT-01／堺化学工業（株））：20重量部、
有機ビヒクル：58質量部（ポリビニルブチラール樹脂8質量部をターピネオール92質量部に溶解したもの）、
可塑剤としてフタル酸ビス（2ヘチルヘキシル）DOP：50質量部、
ターピネオール：5質量部、
分散剤：1重量部、
を添加して、ボールミルにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

電極段差吸収用印刷ペーストの作製

【0131】

セラミック粉末および副成分添加物として、グリーンシート用スラリー用に用いたものと同じものを、同じ配合比となるように用意した。

【0132】

セラミック粉末および副成分添加物（150g）に、エステル系重合体の分散剤（1.5g）と、イミダゾリン系の帯電除剤（0.6g）と、テルピネオール（50g）と、可塑剤としてフタル酸ジオクチル（5g）とを加えて、4時間混合した。次に、この混合液に、積水化学社製のBH6（重合度：1450、ブチラール化度：69モル%±3%のポリビニルブチラール樹脂）の8%ラッカー（ラッカー全量に対して、ポリビニルブチラールが8質量%、テルピネオールが92質量%）を、120gの量で加えて16時間混合した。その後、粘度調整としてテルピネオールを0～60g加えることでペーストを作製した。

【0133】

下記の表1に示すように、ペースト全量に対するセラミック粉末の含有量（顔料濃度／wt%）が30～58質量%となるように変化させて、試料番号1～8の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚み（印刷体厚み）とを調べた。

【0134】

なお、ペーストの粘度は、HAAKE社RV20式円錐円盤粘度計を用い、25°Cにおいて剪断速度が8 [1/s] となる回転を付与したときの粘度を測定した。

【0135】

結果を表1に示す。表1に示すように、印刷厚みを可能な限り小さく（3 μm以下、好ましくは2 μm以下、さらに好ましくは1 μm以下）するためには、顔料濃度は、低いほど好ましいことが確認できた。

【0136】

しかし、顔料濃度を低くしすぎると、粘度が低下する。ペーストの粘度が4 Pa・sより低下すると、ペーストが印刷製版のメッシュから流れ出すなどの問題が確認された。したがって、ペーストの粘度は、好ましくは4 Pa・s以上、さらに好ましくは7 Pa・s以上であることが確認できた。

【0137】

また、ペースト中のセラミック粉体の質量%を、本発明の好ましい範囲の上限から外れている58質量%とすると、ペースト粘度が上昇し、印刷安定性が損なわれるなどの不都合が観察された。

【0138】

したがって、印刷厚みを薄くすると共に、印刷安定性を増すためには、顔料濃度は、好ましくは30～55質量%、さらに好ましくは35～50質量%である。なお、表1において、印刷体厚みの斜線部は、印刷体の滲み（低粘度）、被印刷物（剥離層）の破壊（高粘度）が発生するなどの不具合が発生したことを示す。このことは、その他の表でも同様である。

【0139】

【表1】

表 1

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]
試料1	1450	6	30	69		50	イミダゾリン系	4	0.7
試料2	1450	↓	34	↓		↓	↓	4	0.8
試料3	1450	↓	38	↓		↓	↓	5	1
試料4	1450	↓	42	↓		↓	↓	7	1.2
試料5	1450	↓	46	↓		↓	↓	11	1.6
試料6	1450	↓	50	↓		↓	↓	18	1.9
試料7	1450	↓	54	↓		↓	↓	30	2.2
試料8	1450	↓	58	↓		↓	↓	52	

グリーンシートの形成、接着層および電極層の転写

【0140】

まず、上記の誘電体グリーンシート用スラリーを用いて、PETフィルム（第2支持シート）上に、ワイヤーバーコーターを用いて、厚み $1.2\mu\text{m}$ のグリーンシートを形成した。次に、それとは別のPETフィルム（第1支持シート）上に、剥離層を形成するために、上記の剥離層用スラリーを、ワイヤーバーコーターにより塗布乾燥させて $0.2\mu\text{m}$ の剥離層を形成した。

【0141】

剥離層の表面に、電極層12aおよび余白パターン層24を形成した。電極層12aは、上記の内部電極用ペーストを用いた印刷法により、 $1\mu\text{m}$ の厚みで形成した。余白パターン層24は、上記の電極段差吸収用印刷ペーストを用いた印刷法により、 $1\mu\text{m}$ の厚みで形成した。電極段差吸収用印刷ペーストを用いた印刷に際しては、そのペーストが印刷製版のメッシュから流れ出すなどの不都合は観察されなかった。

【0142】

また、別のPETフィルム（第3支持シート）の上に、接着層28を形成した。接着層28は、上記の接着層用スラリーを用いワイヤーバーコーターにより、 $0.1\mu\text{m}$ の厚みで形成した。

【0143】

まず、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、図2に示す方法で接着層28を転写した。転写時には、一對のロールを用い、その加圧力は、 1MPa 、温度は、 80°C であり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0144】

次に、図3に示す方法で、接着層28を介してグリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。転写時には、一對のロールを用い、その加圧力は、 1MPa 、温度は、 80°C であり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0145】

次に、図4～図6に示す方法で、次々に、内部電極層12aおよびグリーンシ

ート10aを積層し、最終的に、100層の内部電極層12aの積層が可能であった。その積層体を観察した結果、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができることが確認できた。

比較例1

【0146】

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂として、グリーンシート用スラリーのバインダ樹脂の重合度よりも低い重合度である重合度800のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

参考例1

【0147】

ペースト中のセラミック粉体の質量%を、本発明の好ましい範囲の下限から外れている30質量%未満とした以外は、実施例1と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、ペースト粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

実施例2

【0148】

下記の表2に示すように、バインダ樹脂として、重合度が1700のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、試料番号10～17の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みとを調べた。

【0149】

結果を表2に示す。表2に示すように、重合度が1700の場合には、顔料濃度は、38～50質量%が好ましい。

【0150】

【表2】

表 2

	重合度	樹脂量 [php]	顔料濃度 [wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量 [phr]	帯電除剤種	粘度 [Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]
試料10	1700	6	30	69		50	イミダゾリン系	1	0.7
試料11	1700	↓	34	↓		↓	↓	3	0.8
試料12	1700	↓	38	↓		↓	↓	5	1
試料13	1700	↓	42	↓		↓	↓	9	1.2
試料14	1700	↓	46	↓		↓	↓	17	1.6
試料15	1700	↓	50	↓		↓	↓	29	2.1
試料16	1700	↓	54	↓		↓	↓	45	
試料17	1700	↓	58	↓		↓	↓	70	

実施例 3**【0151】**

下記の表 3 に示すように、バインダ樹脂として、重合度が 2000 のポリビニルブチラール樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、試料番号 20～27 の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みとを調べた。

【0152】

結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、重合度が 2000 の場合には、顔料濃度は、34～46 質量%が好ましい。

【0153】**【表 3】**

表 3

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]
試料20	2000	6	30	69		50	イミダゾリン系	1	0.7
試料21	2000	↓	34	↓		↓	↓	4	0.7
試料22	2000	↓	38	↓		↓	↓	6	1
試料23	2000	↓	42	↓		↓	↓	11	1.2
試料24	2000	↓	46	↓		↓	↓	20	1.6
試料25	2000	↓	50	↓		↓	↓	37	
試料26	2000	↓	54	↓		↓	↓	64	
試料27	2000	↓	58	↓		↓	↓	90	

実施例 4

【0154】

下記の表 4 に示すように、バインダ樹脂として、重合度が 2400 のポリビニルブチラール樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、試料番号 30～37 の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みとを調べた。

【0155】

結果を表 4 に示す。表 4 に示すように、重合度が 2400 の場合には、顔料濃度は、34～42 質量%が好ましい。

【0156】

【表 4】

表 4

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]
試料30	2400	6	30	69		50	イミダゾリン系	2	0.6
試料31	2400	↓	34	↓		↓	↓	5	0.7
試料32	2400	↓	38	↓		↓	↓	10	1
試料33	2400	↓	42	↓		↓	↓	16	1.3
試料34	2400	↓	46	↓		↓	↓	31	
試料35	2400	↓	50	↓		↓	↓	47	
試料36	2400	↓	54	↓		↓	↓	77	
試料37	2400	↓	58	↓		↓	↓	115	

実施例 5

【0157】

下記の表5に示すように、バインダ樹脂として、重合度が3000のポリビニルブチラール樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、試料番号40～47の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みとを調べた。

【0158】

結果を表5に示す。表5に示すように、重合度が3000の場合には、顔料濃度は、30～38質量%が好ましい。

【0159】

また、実施例1～5の結果から、印刷厚みを可能な限り小さく（3 μ m以下、好ましくは2 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下）するためには、電極段差吸収用印刷ペースト中のバインダ樹脂の重合度は、グリーンシート用スラリーのバインダ樹脂の重合度よりも大きく、好ましくは1400以上、さらに好ましくは1450以上、特に好ましくは2000以上であることが確認できた。

【0160】

【表5】

表 5

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]
試料40	3000	6	30	69		50	イミダゾリン系	4	0.5
試料41	3000	↓	34	↓		↓	↓	7	0.8
試料42	3000	↓	38	↓		↓	↓	15	1.1
試料43	3000	↓	42	↓		↓	↓	30	
試料44	3000	↓	46	↓		↓	↓	50	
試料45	3000	↓	50	↓		↓	↓	84	
試料46	3000	↓	54	↓		↓	↓	131	
試料47	3000	↓	58	↓		↓	↓	200	

実施例 6

【0161】

下記の表 6 に示すように、バインダ樹脂として、重合度が 2000 のポリビニルブチラール樹脂を用い、セラミックス粉体 100 質量部に対するバインダ樹脂の質量割合（樹脂量）を、2～10 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして、試料番号 50～54 の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みと、塗膜密度とを調べた。

【0162】

塗膜密度は、電極段差吸収用印刷ペーストをギャップ 250 μm のアプリケーションで塗膜にし、100℃で15分乾燥させ、一定面積の厚みと重量から算出した。

【0163】

結果を表 6 に示す。表 6 に示すように、樹脂量が多くなると、塗膜密度が低くなり、薄層化印刷が困難になり、また樹脂量が少なくなると、塗膜の強度が低下してハンドリング性が悪くなる。したがって、樹脂量は、好ましくは 3～9 質量部以下、さらに好ましくは、4～8 質量部である。

【0164】

【表 6】

表 6

	重合度	樹脂量 [php]	顔料濃度 [wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量 [phr]	帯電除剤種	粘度 [Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]	塗膜密度 [g/cm ³]
試料50	2000	2	42	69		50	イミダゾリン系	2	1.0	3.8
試料51	↓	4	↓	↓		↓	↓	4	1.1	3.8
試料52	↓	6	↓	↓		↓	↓	11	1.2	3.6
試料53	↓	8	↓	↓		↓	↓	20	1.3	3.4
試料54	↓	10	↓	↓		↓	↓	35		

実施例 7

【0165】

下記の表 7 に示すように、バインダ樹脂として、重合度が 2400 のポリビニルブチラール樹脂を用い、そのブチラール化度を 77～63 モル%の範囲内で変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、試料番号 60～64 の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みと、印刷膜の表面粗さ (R_a : μm) とを調べた。

【0166】

表面粗さは、電極段差吸収用印刷ペーストを、スクリーン印刷法によって、グリーンシート上に印刷し、80℃で、5 分間にわたって乾燥させ、得られた電極層の表面粗さ (R_a) を測定して求めた。株式会社小阪研究所製「サーフコーター (SE-30D) (商品名) を用いて測定した。

【0167】

結果を表 7 に示す。表 7 に示すように、ブチラール化度が低くなると、樹脂の溶解が困難となり、面粗さが劣化し、高くなると、ペーストの粘度が低下する。したがって、バインダ樹脂のブチラール化度は、64～74 モル%の範囲にあるものが好ましい。

【0168】

【表 7】

表 7

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]	表面粗さ Ra[μm]
試料60	2400	6	42	77		50	イミダゾリン系	3	1.2	0.55
試料61	↓	↓	↓	74		↓	↓	8	1.3	0.59
試料62	↓	↓	↓	69		↓	↓	16	1.3	0.62
試料63	↓	↓	↓	66		↓	↓	20	1.4	0.91
試料64	↓	↓	↓	63		↓	↓	33		

実施例 8

【0169】

下記の表 8 に示すように、バインダ樹脂として、重合度が 2400 のポリビニルアセタール樹脂を用い、そのアセタール化度を 77～63 モル%の範囲内で変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、試料番号 70～74 の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みと、印刷膜の表面粗さ ($R_a : \mu m$) とを調べた。表面粗さは、実施例 10 と同様にして測定した。

【0170】

結果を表 8 に示す。表 8 に示すように、アセタール化度が高くなると樹脂の溶解が困難となり、面粗さが劣化し、低くなると、ペーストの粘度が低下する。したがって、バインダ樹脂のアセタール化度は、66～74 モル%の範囲にあるものが好ましい。

【0171】

【表 8】

表 8

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s]) [μm]	印刷体厚み [μm]	表面粗さ Ra[μm]
試料70	2400	6	42		77	50	イミダゾリン系	36		
試料71	↓	↓	↓		74	↓	↓	28	1.4	0.92
試料72	↓	↓	↓		71	↓	↓	23	1.4	0.81
試料73	↓	↓	↓		66	↓	↓	14	1.3	0.63
試料74	↓	↓	↓		63	↓	↓	3	1.3	0.60

実施例 9

【0172】

下記の表9に示すように、バインダ樹脂として、重合度が2000のポリビニルブチラール樹脂を用い、可塑剤としてのフタル酸ジオクチルを、バインダ樹脂100質量部に対して、0～150質量部の割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、試料番号80～84の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みと、PET剥離力（mN/cm）とを調べた。

【0173】

PET剥離力の測定は、たとえば図3Bに示す状態で、キャリアシート20の一端を積層体の平面に対して90度の方向に8mm/分の速度で引き上げ、その時に、キャリアシート20に作用する力（mN/cm）を剥離強度として測定した。キャリアシート20は剥離層22側に位置するので、表9では、キャリアシート20の剥離強度は、剥離層側PET剥離力として示される。

【0174】

結果を表9に示す。表9に示すように、可塑剤の量が少ない場合には、重剥離のために剥離不具合（破壊）が生じ、可塑剤の量が多い場合には、印刷膜に不揮発成分として可塑剤が残り、印刷物を巻き取ることが困難になる。したがって、バインダ樹脂100質量部に対して、可塑剤は、好ましくは、10～200質量部、さらに好ましくは20～150質量部、さらに好ましくは30～100質量部、特に好ましくは50～100質量部含まれる。

【0175】

【表9】

表 9

	重合度	樹脂量 [php]	顔料濃度 [wt%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量 [phr]	帯電除剤種	粘度 [Pa·s] (at 8[1/s])	印刷体厚み [μm]	PET剥離力 [mN/cm]
試料80	2000	6	42	69		0	イミダゾリン系	12	1.1	35
試料81	↓	↓	↓	↓		10	↓	12	1.1	25
試料82	↓	↓	↓	↓		30	↓	12	1.2	20
試料83	↓	↓	↓	↓		50	↓	12	1.2	16
試料84	↓	↓	↓	↓		80	↓	12	1.2	14
試料85	↓	↓	↓	↓		100	↓	11	1.3	10
試料86	↓	↓	↓	↓		150	↓	10	1.3	測定不可

実施例 10

【0176】

下記の表10に示すように、バインダ樹脂として、重合度が2000のポリビニルブチラール樹脂を用い、帯電除剤として、ポリエチレングリコール（吸湿性高分子）、ポリアルキレングリコール誘導体系界面活性剤（両性界面活性剤）、カルボン酸アミジン塩系界面活性剤（両性界面活性剤）、イミダゾリン系界面活性剤（両性界面活性剤）のいずれかを用い、あるいは帯電除剤を無添加とした以外は、実施例1と同様にして、試料番号90～94の電極段差吸収用印刷ペーストを作製し、そのペーストの粘度と、印刷法により可能な最小の印刷厚みと、静電気量（kV）とを調べた。

【0177】

なお、静電気量は、次のようにして評価した。すなわち、株式会社 仲興 S55-1を用い、図3Bに示す支持シート20の剥離直後に、余白層24との距離を1cmにして測定した。測定値は、剥離後5秒後に測定した値である。発生する静電気（kV）が少ないほど好ましい。静電気が発生すると、シートにしわが発生するために、積層を精度良く行うことが困難になる。

【0178】

表10において、イミダゾリン系界面活性剤としては、1-ヒドロキシエチル2-アルキルイミダゾリン4級塩を用いた。

【0179】

表10に示すように、帯電除剤無しの試料94に比較して、帯電除剤を含ませることで、静電気量を少なくすることができると確認できた。また、帯電除剤の内でも、イミダゾリン系が好ましいことが確認できた。

【0180】

【表10】

表 10

	重合度	樹脂量[php]	顔料濃度[wt.%]	ブチラール化度 [mol.%]	アセタール化度 [mol.%]	可塑剤量[phr]	帯電除剤種	粘度[Pa·s] (at 8[1/s]) [μm]	印刷体厚み [μm]	静電気量[kV]
試料90	2000	6	42	69		50	*1	12	1.1	12
試料91	↓	↓	↓	↓		↓	*2	12	1.2	11
試料92	↓	↓	↓	↓		↓	*3	12	1.2	13
試料93	↓	↓	↓	↓		↓	*4	12	1.2	4
試料94	↓	↓	↓	↓		↓	なし	11	1.2	36

*1: ポリエチレングリコール
 *2: ポリアルキレングリコール誘導体系界面活性剤
 *3: カルボン酸アミジン塩系界面活性剤
 *4: イミダゾリン系界面活性剤

発明の効果

【0181】

以上説明してきたように、本発明によれば、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができる電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することができる。そのため、電子部品の薄層化および多層化に適した電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. セラミック粉体と、バインダ樹脂と、可塑剤と、溶剤とを有する電極段差吸収用印刷ペーストであって、

前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂またはポリアセタール樹脂を含み、その樹脂の重合度が1400以上であり、ブチラール化度が64～74モル%で、アセタール化度が66～74モル%であることを特徴とする電極段差吸収用印刷ペースト。

2. 前記バインダ樹脂が前記セラミックス粉体100質量部に対して3質量部以上9質量部以下で含まれる請求項1に記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

3. 前記溶剤が、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、タービニルアセテート、ジヒドロタービニルアセテート、4-(1'-アセトキシ-1'-シクロヘキサノールアセテートの内の少なくとも1つを含む請求項1に記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

4. 前記溶剤が、ペーストの総量100質量部に対して、20～80質量部含まれる請求項1～3のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

5. 剪断速度が8 [1/s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、4～30 Pa・sである請求項1～4のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

6. 前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、30～55質量%の割合で含まれる請求項1～5のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

7. 前記可塑剤として、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ブチルブチレングリコール（BPBG）〕、アジピン酸エステル〔アジピン酸ジオクチル（DOA）〕、セバシン酸エステル、セバシン酸ジブチルの内の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

8. 前記可塑剤が、バインダ樹脂100質量部に対して、20～200質量部含まれる請求項1～7のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

9. 帯電除剤として、吸湿性高分子、カチオン系界面活性剤（アミン系界面活性剤）、両性界面活性剤の少なくとも1つを含む請求項1～7のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

10. グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、

前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストとして、請求項1～8のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペーストを用いることを特徴とする電子部品の製造方法。

11. 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるセラミック粉体が、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるセラミック粉体と同じである請求項10に記載の電子部品の製造方法。

12. 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、1400以上である請求項10または11に記載の電子部品の製造方法。

13. 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂と、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるバインダ樹脂とが、同じ種類である請求項10～12のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

14. 前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールおよび／またはポリビニルアセタールである請求項10～13のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

15. 前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールである場合に、前記ポリビニルブチラルのブチラール化度が64～74モル%の範囲にある請求項14に記載の電子部品の製造方法。

16. 前記バインダ樹脂が、ポリビニルアセタールである場合に、前記ポリビニルアセタルのアセタール化度が66～74モル%の範囲にある請求項15に記載の電子部品の製造方法。

17. 前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、30～50質量%の割合で含まれる請求項10～16のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

18. 切断速度が8 [1/s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、4～30 Pa・sである請求項10～17のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

19. 前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれる前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂を含み、そのポリビニルブチラール樹脂の重合度が1000以上3300以下であり、樹脂のブチラール化度が64%より大きく78%より小さく、残留アセチル基量が6%未満であることを特徴と

する請求項 10～18 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

20. グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、

前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、

前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、前記グリーンシートを形成するためのスラリーに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等以上であることを特徴とする電子部品の製造方法。

FIG. 1

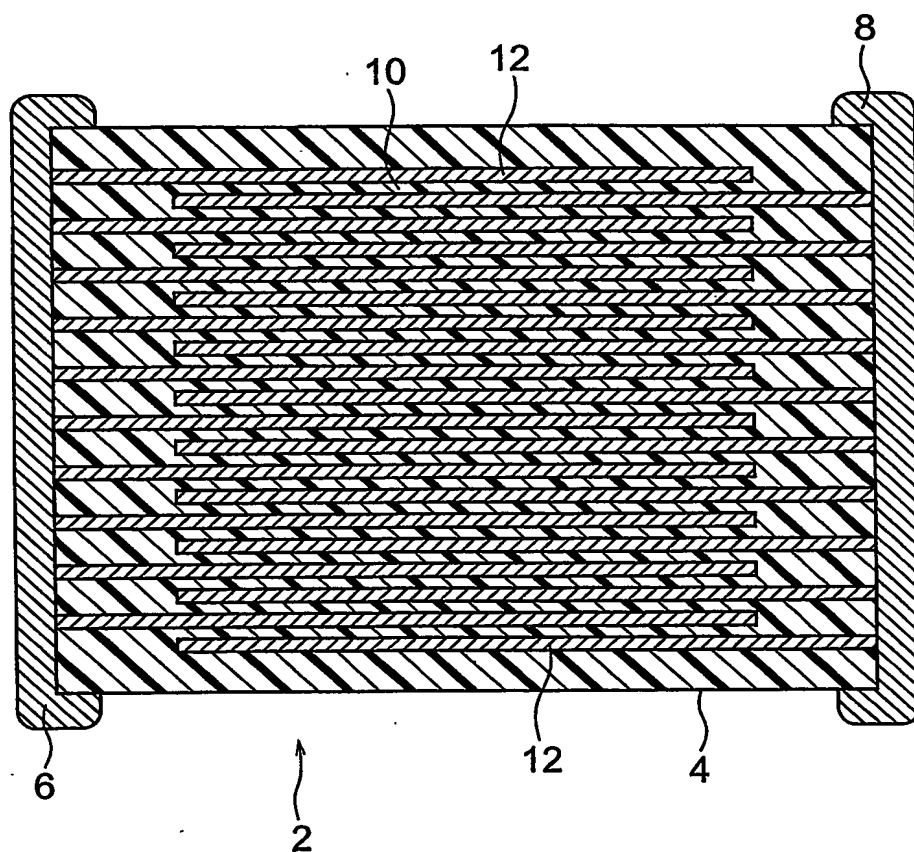


FIG. 2A

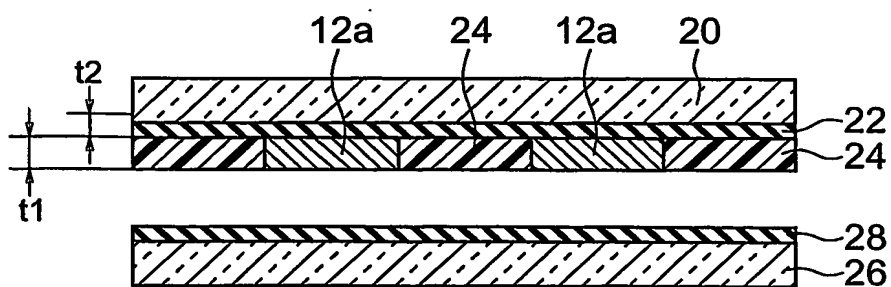


FIG. 2B

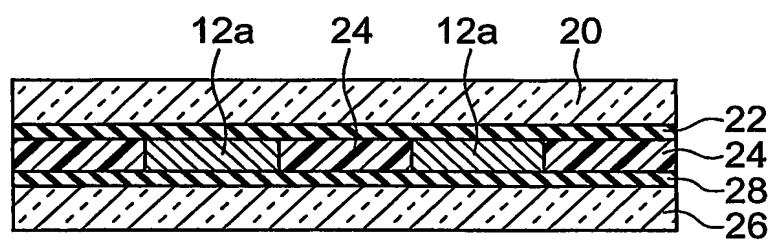


FIG. 2C

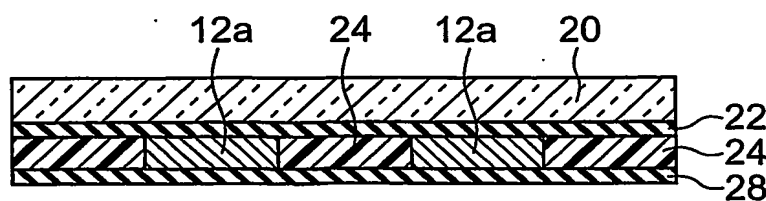


FIG. 3A

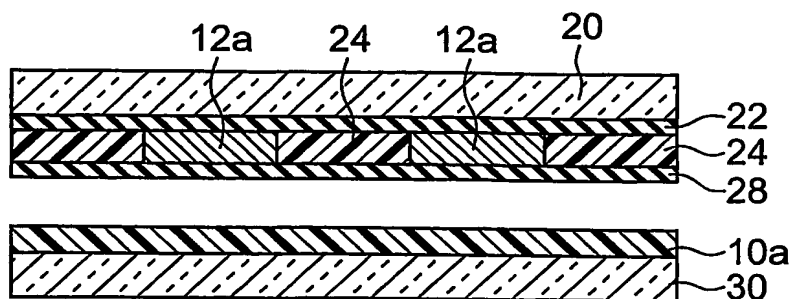


FIG. 3B

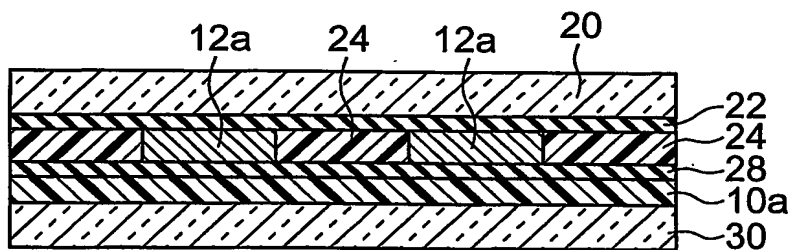


FIG. 3C

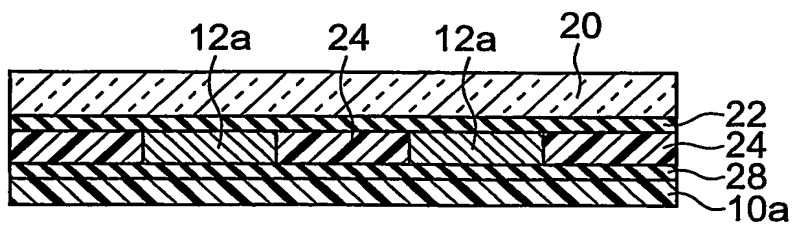


FIG. 4A

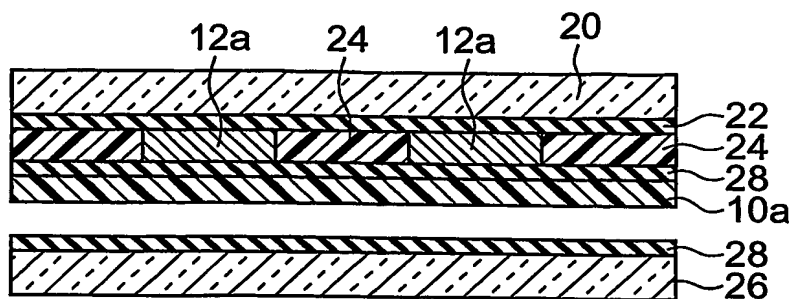


FIG. 4B

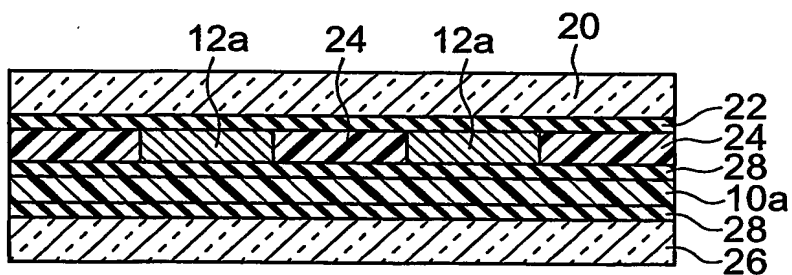


FIG. 4C

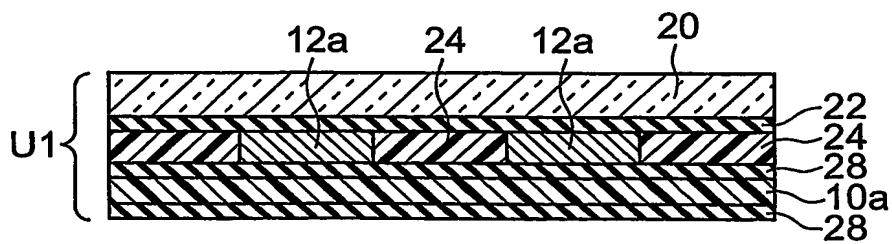


FIG. 5A

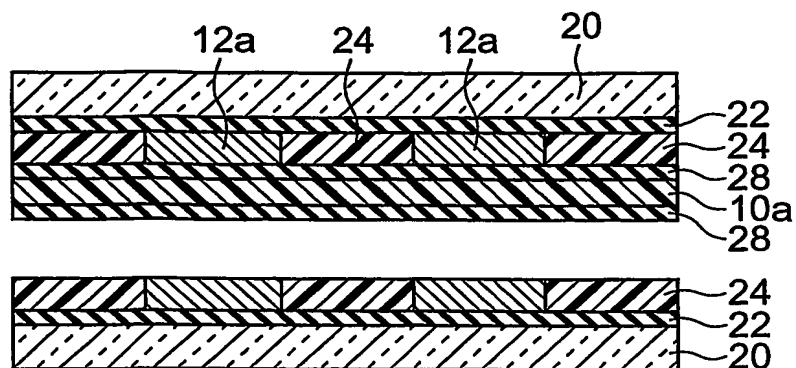


FIG. 5B

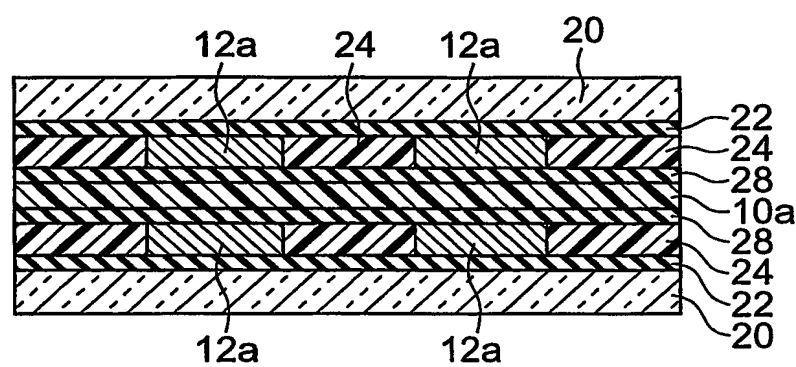


FIG. 5C

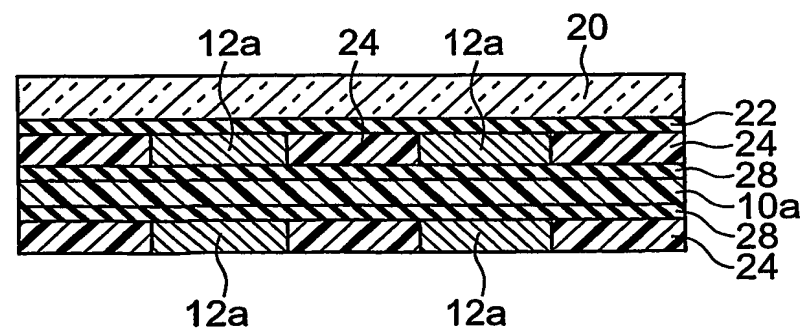


FIG. 6A

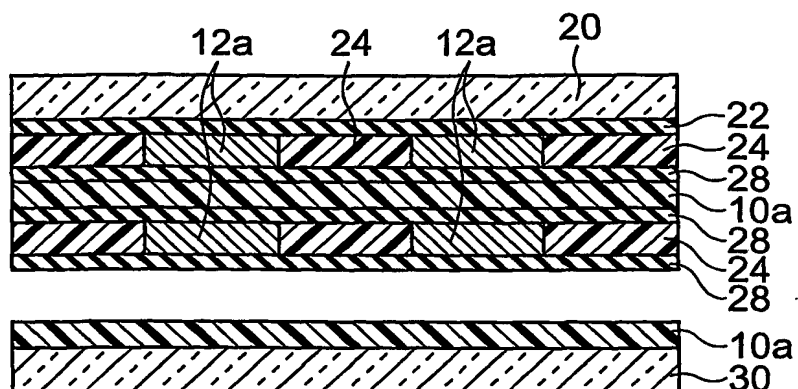


FIG. 6B

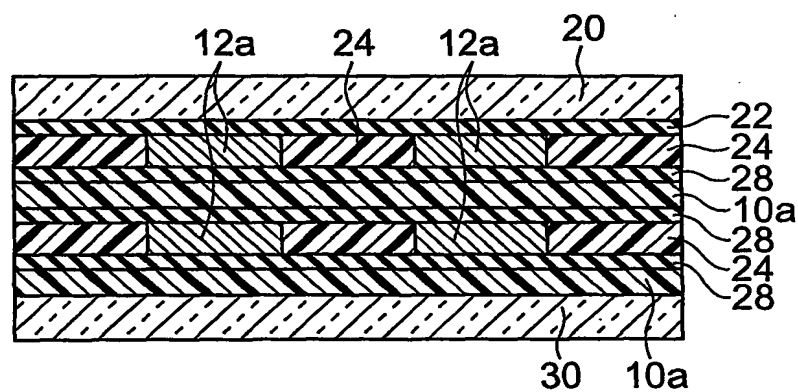


FIG. 6C

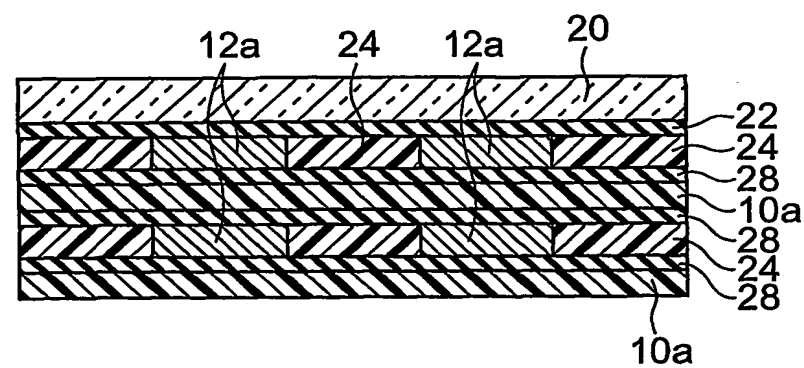
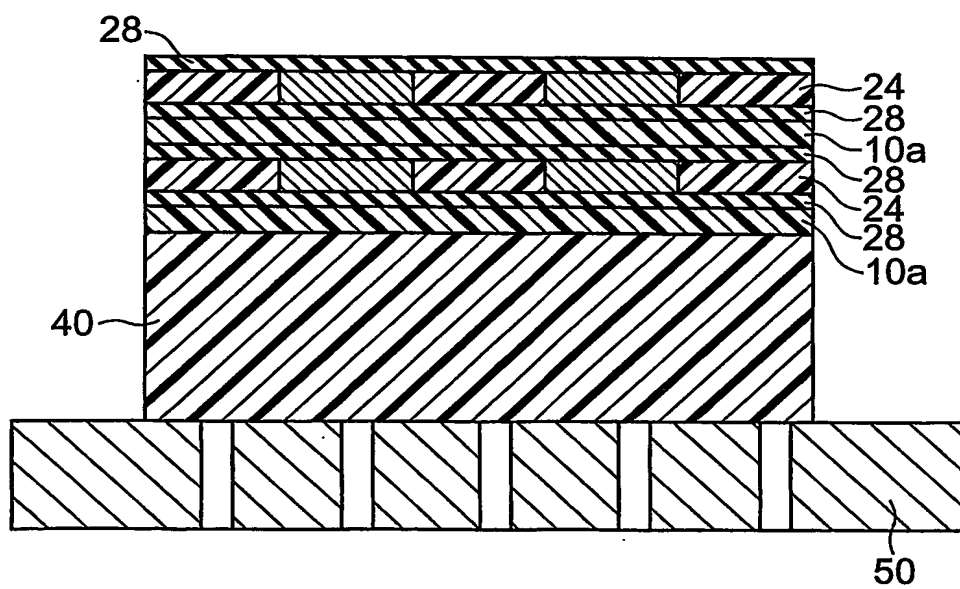
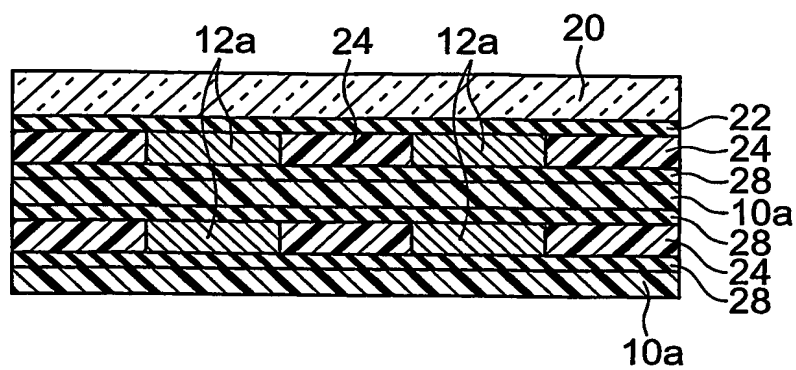


FIG. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/00, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/00-35/634, H01G4/12, H01G4/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-43161 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Par. Nos. [0043], [0044], [0046], [0055], [0083] (Family: none)	1-8; 10-19 9, 20
X	JP 2002-43164 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. No. [0065] (Family: none)	2
Y	JP 2002-313672 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), Par. Nos. [0053] to [0065] (Family: none)	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2004 (02.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-232617 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Par. No. [0016] & US 2001/6451 A1 & GB 2357280 A & GB 2370568 A & GB 2370569 A	20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C04B35/00, H01G4/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/00-35/634, H01G4/12, H01G4/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-43161 A (株式会社村田製作所) 2002.02.08, 特許請求の範囲, 【0043】, 【0044】, 【0046】, 【0055】, 【0083】 (ファミリーなし)	1-8, 10-19
Y		9, 20
X	JP 2002-43164 A (株式会社村田製作所) 2002.02.08, 【0065】 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2002-313672 A (株式会社村田製作所) 2002.10.25, 【0053】 - 【0065】 (ファミリーなし)	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP. 2001-232617 A (株式会社村田製作所) 200 1. 08. 28, 【0016】&US 2001/6451 A1 &GB 2357280 A&GB 2370568 A&GB 2370569 A	20